

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150504

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

C23C 14/22

C23C 16/448

H01L 21/31

(21)Application number : 10-327720

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 18.11.1998

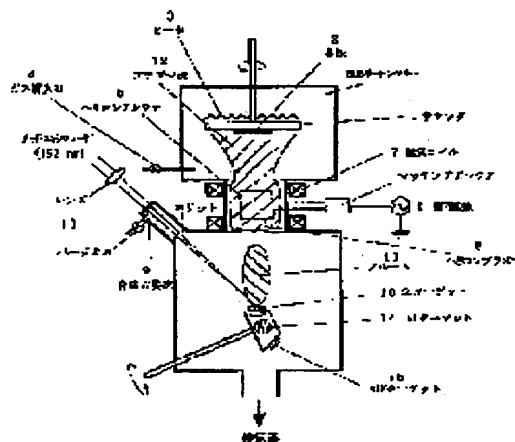
(72)Inventor : GOSHIMA SHIGEO  
KIKAWA TAKESHI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To successively laminate thin films of low substrate temperature, high throughput, and excellent in constant film-thickness by evaporating a solid material by laser ablation method, plasma-exciting a gas material, supplying the material to a substrate surface, and depositing a thin film on the substrate surface.

SOLUTION: A GaAs substrate 2 is attached to a susceptor 1 set in a chamber. The substrate 2 is heated and a valve 4 is opened for introducing an oxygen gas. The introduced oxygen gas causes helicon plasma 8 for ionization at a helicon antenna 5 by an electric power applied from an RF power source 6 and the magnetic field generated from a magnetic coil 7. An ArF excimer laser is projected to an Si target 10 through a synthetic quartz optical window 9. Then, Si evaporates from the Si target 10 to generate a plume 11. The plume 11 together with the helicon plasma 8 comes to be a plasma flow 12, which is supplied to the surface of substrate 2 for an SiO<sub>2</sub> film to be deposited.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開2000-150504

(P2000-150504A)

(43)公開日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコート\* (参考)

H O 1 L 21/316

H O 1 L 21/316

B 4K029

C 2 3 C 14/22

C 2 3 C 14/22

**F 5 F 0 4 5**

16/448

16/44

C 5 F 0 5 8

H0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-327720

(22) 出願日

平成10年11月18日(1998. 11. 18)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 五島 滋雄

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 紀川 健

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

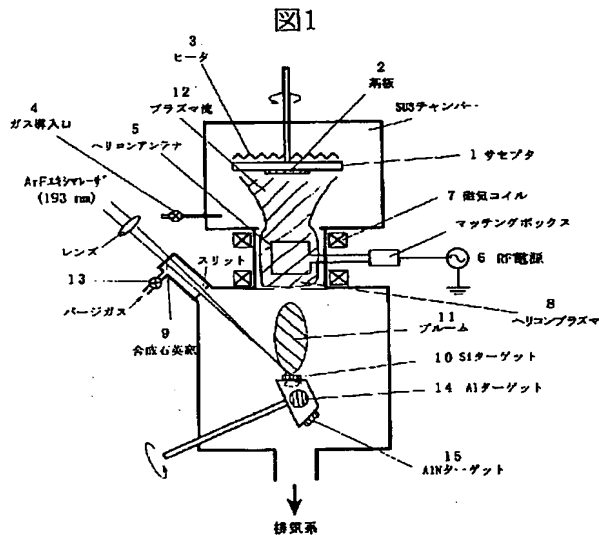
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法および薄膜形成装置

(57) 【要約】

【課題】表面保護膜の堆積方法において、低基板温度で高スループットの薄膜を同一チャンバ内で連続積層形成する薄膜の形成方法および薄膜形成装置を実現する。

【解決手段】レーザアブレーション法により固体原料から生成したブルームと原料元素ガスからなるプラズマを基板表面で反応せしめ、同一チャンバ内に複数装填したレーザアブレーションに供する固体原料のチャンバ内で交換することにより、異種の保護膜を連続的に形成可能とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 つの元素から構成される薄膜の第 1 の構成元素原料が固体であって、第 2 の構成元素原料が気体分子である薄膜の形成方法において、第 1 の構成元素の固体原料をレーザアブレーション法によって蒸発せしめ、第 2 の構成元素の気体原料をプラズマ励起し、基板表面に上記 2 種の原料を供給し、基板表面に薄膜を堆積せしめることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項 2】 少なくとも 3 つの元素から構成される薄膜の第 1 および第 2 の構成元素原料が第 1 および第 2 の元素から成る固体化合物であって、第 3 の構成元素原料が気体分子である薄膜の形成方法において、第 1 および第 2 の構成元素の固体化合物原料をレーザアブレーション法によって蒸発せしめ、第 3 の構成元素の気体原料をプラズマ励起し、基板表面に上記 3 種の原料を供給し、基板表面に薄膜を堆積せしめることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項 3】 少なくとも 3 つの元素から構成される薄膜の第 1 の構成元素原料が固体であって、第 2 および第 3 の構成元素原料が気体分子である薄膜の形成方法において、第 1 および第 2 の構成元素の固体原料をレーザアブレーション法によって蒸発せしめ、第 2 および第 3 の構成元素の気体原料をプラズマ励起し、基板表面に上記 3 種の原料を供給し、基板表面に薄膜を堆積せしめることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか記載の方法において、レーザアブレーションによって生成されたプラズマを、プラズマ励起した後に基板表面に供給し、基板表面に薄膜を堆積せしめることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項 5】 固体原料蒸発装置と気体原料導入部とプラズマ励起装置と基板サセプタを具備した薄膜形成装置において、レーザ光導入用光学窓とレーザ光集束用光学系と固体ターゲットからなる固体原料蒸発装置を具備した薄膜形成装置。

【請求項 6】 請求項 5 の薄膜形成装置において、固体原料蒸発装置と基板サセプタの間にプラズマ励起装置を配置したことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 記載の装置において、固体原料蒸発装置のターゲット保持部に少なくとも 2 つのターゲットと基板サセプタの間にプラズマ励起装置を配置したことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 4 のいずれか記載の方法により形成された薄膜を、光共振器端面に設けたことを特徴とする半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザアブレーション法およびプラズマ励起法を用いた薄膜の堆積法に係り、特に低基板温度で高スループットおよび膜厚均一性

に優れた薄膜の形成方法および形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体レーザや電界効果トランジスタ等の半導体装置の製造工程において、誘電体薄膜（窒化硅素、二酸化硅素等）の形成工程に関しては、従来主に気相化学堆積法（CVD）或いは反応性スパッタリング法が用いられていた。CVD法においては、原料として供給される気体分子は熱或いはプラズマによって分解或いは励起され薄膜堆積に供されていた。熱分解によって誘電体薄膜を形成する場合、基板温度は 400℃以上で成膜している。プラズマ励起による方法では、基板温度は 250℃以上で成膜している。

【0003】 また、反応性スパッタリング法では、室温付近で良質な膜が形成できるものの、異種の薄膜を積層する場合、異種の固体ターゲットを具備した複数のチャンバ間を試料を移送していた。

【0004】 最近、上記 CVD 或いは反応性スパッタリング法に替わる方法として、プラズマ蒸着装置が提案された（（株）エンヤシステムの製品カタログ参照）。この方式では、固体原料を電子線によって蒸発させるため、異種のターゲットを 1 つのチャンバ内にコンパクトに収納することができる。これにより、1 つのチャンバ内で、例えば、酸化硅素膜と酸化アルミニウム膜を連続的に成膜することが可能である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来技術の内、熱分解による CVD 法では、400℃以上の高基板温度を要するため、半導体装置の電極金属形成工程の後、誘電体薄膜を形成した場合、電極金属と半導体基板との熱的反応により、電気的特性が著しく劣化する。また、プラズマ励起 CVD 法の場合、熱分解による CVD 法に比して低温で形成可能であるが、基板温度の低下に伴い、膜質も低下する。また、プラズマ中のイオンが半導体表面に照射されることにより、表面層に欠陥を生じやすく素子の特性が劣化する。反応性スパッタリング法では、室温で成膜できるが、異種の薄膜を積層する場合、異種の固体ターゲットを具備した複数のチャンバ間を試料を移送するため、スループットが極めて悪い。

【0006】 プラズマ蒸着法は、異種のターゲットを 1 つのチャンバ内にコンパクトに収納できるため、反応性スパッタリング法に比して高スループットで積層膜の形成が可能であるが、電子線を用いるため構造が複雑となり、ターゲットを交換した場合の安定性に問題がある。

【0007】 本発明の目的は、イオン衝撃が小さく、かつ低温形成が可能であり、かつ、半導体装置の表面保護工程において要請される連続積層膜形成において、スループットの高い、薄膜の形成方法および薄膜形成装置を実現することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の薄膜形成法にお

いては、薄膜原料として、固体および気体を用いる。固体原料を蒸発させる手段としてレーザアブレーション法を用いる。レーザアブレーション法においては、光学窓を通して真空槽外部から集束したレーザ光を導入し真空槽内に設置された固体原料表面に照射することによって原料が気相に放出される。電子ビーム用フィラメントを用いないため、真空槽の汚染を抑止することができる。また、原料の蒸発量は、レーザの強度および周波数で真空槽外部より安定に制御できる。さらに、レーザアブレーションに供する固体原料は、複数個装置内に装填でき、固体原料の変更が極めて容易であり、相互の汚染もない。

【0009】レーザアブレーションにより生成したプルームと外部から導入した気体分子をプラズマ励起し、真空槽内に装填した基板表面に照射することにより、化合物薄膜が基板表面に形成される。

【0010】本方式では、レーザアブレーションに供する固体原料を複数個同一チャンバ内に装填することにより、異種の薄膜を連続的に高速積層できる。

【0011】

【発明の実施の形態】<実施例1>図1を用いて第1の実施例について説明する。本実施例では、固体原料として硅素(Si)およびアルミニウム(Al)を用いてGaAs(001)基板上に酸化硅素膜および窒化アルミニウム膜を連続形成する形成方法および形成装置について説明する。

【0012】まず、チャンバ内に設置されたサセプタ1にGaAs(001)基板2を装填する。サセプタ2には基板加熱用ヒータが設置されている。基板2は、回転機構により毎分10回転させた。反応槽は、ターボ分子ポンプ(TMP)により、真空度を $3 \times 10^{-8}$  Torrまで排気されている。次に、基板2をヒータにより加熱し150℃に保持する。続いて、バルブ4を開きO<sub>2</sub>ガス(流量50 sccm)を導入する。この時、チャンバの真空度は1 mTorrに保つ。導入されたO<sub>2</sub>ガスは、ヘリコンアンテナ5にRF電源(13.56 MHz)6から印加された電力500 Wおよび磁気コイル7から発生させた磁場50 Gaussによりヘリコンプラズマ8が発生し、電離される。この時の真空度は $5 \times 10^{-4}$  Torrであった。続いて、ArFエキシマレーザ(波長193 nm, 強度1 J/cm<sup>2</sup>, 周波数100 Hz)を合成石英製光学窓9を介してSiターゲット10に照射する。この時、Siターゲット10からSiが蒸発し、プルーム11が生成する。プルーム11は、ヘリコンプラズマ8と共にプラズマ流12となって、基板2表面に供給され、SiO<sub>2</sub>膜が堆積する。この時、合成石英製光学窓9への薄膜の堆積を防止する目的で、バルブ13を介して窒素ガスを導入した。

【0013】上記成膜条件下での堆積速度は、40 nm/分であった。また、膜の組成をRBS法にて分析した

ところ、ほぼ化学量論比組成のSiO<sub>2</sub>膜となっていることが判明した。通常のスパッタリング法で成膜した場合、不純物として%オーダーのアルゴンが混入するが、本実施例で形成したSiO<sub>2</sub>膜は、反応系にアルゴンを用いていないため、アルゴンの含有量は検出限界以下であった。

【0014】上記方法で、SiO<sub>2</sub>膜を形成した後、ターゲットをSiからAlターゲット14に変更し、また、ヘリコンプラズマに供するガスを、酸素から窒素に変更することにより容易にSiO<sub>2</sub>膜上に連続的にAlN膜を形成することができる。このAlN膜の弗化水素酸によるエッチング速度は、ほぼゼロであった。屈折率は、2.05であり、MOCVDで形成した単結晶のAlN膜とほぼ同等であった。吸収端波長は250 nm以下であった。即ち、赤色レーザ(650 nm)、青紫色レーザ(410 nm)のレーザ光を吸収することはない。膜組成は、ラザフォード後方散乱法を用いて調べた。AlとNの比はほぼ1対1であり、その他の含有不純物濃度は、1%以下であった。

20 【0015】上記方法で連続形成した2種類の膜をそれぞれ、InP基板およびGaAs基板およびサファイア基板およびSi基板に堆積させた実験では、膜厚800 nmまでクラック等の発生は見られなかった。

【0016】また、SiO<sub>2</sub>膜(膜厚300 nm)/AlN膜(膜厚500 nm)の2層積層膜を堆積させた試料を湿度85%の条件下で100℃、200時間の加湿試験を行なったところ、何れの基板においても、クラックや剥離は生じなかった。

30 【0017】本実施例では、SiO<sub>2</sub>膜およびAlN膜の形成方法について示したが、ヘリコンプラズマに供するガス種を変更することにより、様々な酸化膜、窒化膜の連続堆積が可能である。SiN/AlN或いはSiO<sub>2</sub>/SiN或いはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN:Hの何れの膜の積層構造においても、上記試験において膜剥がれは生じなかった。

40 【0018】<実施例2>図1を用いて第2の実施例について説明する。本実施例では、固体原料として硅素(Si)および窒化アルミニウム(AlN)を用いてGaAs(001)基板上に酸化硅素膜および水素化AlN膜を連続形成する形成方法および形成装置について説明する。第1の実施例と同様に、まず、チャンバ内に設置されたサセプタ1にGaAs(001)基板2を装填し、基板2は、回転機構により毎分10回転させた。反応槽は、ターボ分子ポンプ(TMP)により、真空度を $3 \times 10^{-8}$  Torrまで排気されている。次に、基板2をヒータにより加熱し150℃に保持する。続いて、バルブ4を開きO<sub>2</sub>ガス(流量50 sccm)を導入する。この時、チャンバの真空度は1 mTorrに保つ。次に、ヘリコンアンテナ5にRF電源(13.56 MHz)6から印加された電力500 Wおよび磁気コイル7から発生させた

磁場 50 ガウスにより酸素のヘリコンプラズマ 8 が発生し、電離される。この時の真空度は  $5 \times 10^{-4}$  Torr であった。続いて、ArF エキシマレーザ (波長 193 nm, 強度  $1 \text{ J/cm}^2$ , 周波数 100 Hz) を合成石英製光学窓 9 を介して Si ターゲット 10 に照射する。この時、Si ターゲット 10 から Si が蒸発し、ブルーム 11 が生成する。ブルーム 11 は、ヘリコンプラズマ 8 と共にプラズマ流 12 となって、基板 2 表面に供給され、 $\text{SiO}_2$  膜が堆積する。

【0019】続いて、水素化 AlN 膜の連続形成法について説明する。 $\text{SiO}_2$  膜を形成した後、ターゲットを Si から AlN ターゲット 15 に変更し、また、ヘリコンプラズマに供するガスを、酸素から水素に変更する。AlN は、エキシマレーザ照射により蒸発し、水素のヘリコンプラズマと共に基板 2 の表面に供給され、水素化 AlN 膜が形成される。この水素化 AlN 膜の堆積速度は、 $30 \text{ nm/min}$  であった。水素の含有量は、10% 程度であり、X 線回折の結果から、アモルファス状態であることが判明した。屈折率は、2.03 であり、AlN 膜とはほぼ同等であった。吸収端波長は 250 nm 以下であった。即ち、赤色レーザ (650 nm)、青紫色レーザ (410 nm) のレーザ光を吸収することはない。

【0020】上記方法で形成した水素化 AlN (AlN:H) 膜を、InP 基板および GaAs 基板およびサファイア基板および Si 基板に堆積させた実験では、膜厚 1000 nm までクラック等の発生は見られなかった。

【0021】また、 $\text{SiO}_2$  膜 (膜厚 300 nm) / 水素化 AlN 膜 (膜厚 700 nm) の 2 層積層膜を堆積させた試料を湿度 85% の条件下で  $100^\circ\text{C}$ 、200 時間の加湿試験を行なったところ、何れの基板においても、クラックや剥離は生じなかった。

【0022】＜実施例 3＞本発明の第 3 の実施例を図 2～図 3 を用いて説明する。本実施例は、本発明を光伝送システムで中継器あるいは受信器に用いられる希土類添加光ファイバ増幅器励起用  $0.98 \mu\text{m}$  帯高出力半導体レーザに適用したものである。図 2 はファブリ・ペロー型共振器を有する半導体レーザの平面構造を、図 3

(a) は断面構造を、図 3 (b) は活性層の拡大図を示している。

【0023】次に、素子の作製方法について述べる。n-GaAs 基板 405 上に GaAs バッファ層 406、GaAs に格子整合した n-InGaP クラッド層 407、InGaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> 障壁層 ( $x=0.82$ ,  $y=0.63$ , 障壁層厚 35 nm) 417 と InGaAs 歪量子井戸層 ( $z=0.16$ , 井戸層厚 7 nm) 418 から構成される歪量子井戸活性層 408、GaAs 基板に格子整合した p-InGaP クラッド層 409、p-GaAs 光導波路層 410、GaAs に格子整合した p-InGaP クラッド層 411、p-GaAs キャップ層 412 を MOVPE 法、またはガスソース MBE 法、ま

たは CBE 法により順次形成する。

【0024】次に、酸化膜をマスクに、ホットエッチング工程により図 3 (a) に示すようなリッジを形成する。このときのエッチングはウエット、RIE、RIE、イオンミリング等、方法を問わない。エッチングは p-GaAs 光導波路層 410 を完全に除去し、かつ歪量子井戸活性層 408 に達しないように p-InGaP クラッド層 409 の途中で止まるようにする。

【0025】次に、エッチングマスクとして用いた酸化膜を選択成長のマスクとして、図 3 (a) に示すように n-InGaP 電流狭窄層 413 を MOVPE 法により選択成長する。その後成長炉からウェハを取り出し、選択成長マスクとして用いた酸化膜をエッチングにより除去する。その後、p-GaAs コンタクト層 414 を MOVPE 法または MBE 法により形成する。p 側オーミック電極 415、n 側オーミック電極 416 を形成した後、劈開法により共振器長約  $900 \mu\text{m}$  のレーザ素子を得る。

【0026】この後、素子の前面 ( $z=L$ ) に実施例 2 に示した方法で形成した、厚さ 10 nm の AlN:H 膜 301 と厚さ  $\lambda/4$  ( $\lambda$ : 発振波長) の酸化硅素 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜 302 とからなる 2 層膜による低反射 (AR) 膜 303 を、素子の後面 ( $z=0$ ) に  $\text{SiO}_2$  薄膜と AlN:H 膜とからなる 8 層膜による高反射 (HR) 膜 304 を形成した。その後、素子を接合面を下にして、ヒートシンク上にボンディングした。

【0027】試作した素子は、しきい値電流約 10 mA で室温連続発振し、その発振波長は約  $0.98 \mu\text{m}$  であった。また、素子は 600 mW まで安定に横単一モード発振した。また、光出力を増加させても端面劣化は起こらず、最大光出力 950 mW は熱飽和により制限された。また、50 素子について環境温度  $80^\circ\text{C}$  の条件下で 200 mW 定光出力連続駆動させたところ、初期駆動電流は約 280 mA であり、全ての素子で 10 万時間以上安定に動作した。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、同一チャンバ内で、酸化膜および窒化膜を連続成長することができる。レーザアブレーションと反応性プラズマを同時に用いることにより、相互汚染のない薄膜を連続積層することができ、従来の半導体素子の表面保護膜に比して、素子の高寿命化を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 および第 2 の実施例に用いた薄膜形成装置の断面図。

【図 2】第 3 の実施例に用いた半導体レーザの平面図。

【図 3】第 3 の実施例に用いた半導体レーザの断面図。

【符号の説明】

1…サセプタ、2…基板、3…ヒータ、4…ガス導入口バルブ、5…ヘリコンアンテナ、6…RF 電源、7…磁

7

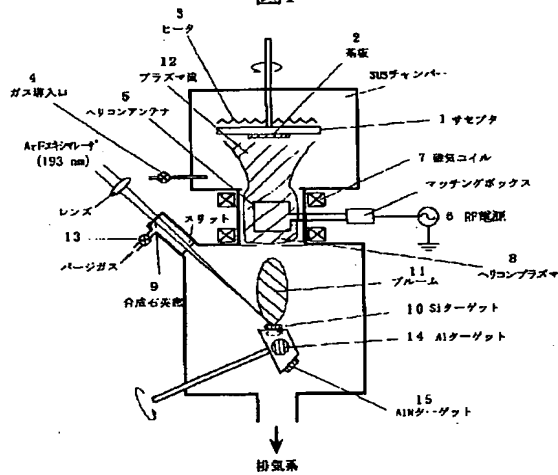
気コイル、8…ヘリコンプラズマ、9…合成石英窓、10…Siターゲット、11…ブルーム、12…プラズマ流、13…パージガス導入口バルブ、14…Alターゲット、301…AlNH層、302…SiO<sub>2</sub>層、303…AR膜、304…HR膜、405…基板、406…バッファ層、407…クラッド層、408…活性層、4\*

8

\*09…クラッド層、410…光導波路層、411…クラッド層、412…キャップ層、413…電流狭窄層、414…コンタクト層、415…p型オーミック層、416…n型オーミック層、417…障壁層、418…歪量子井戸層。

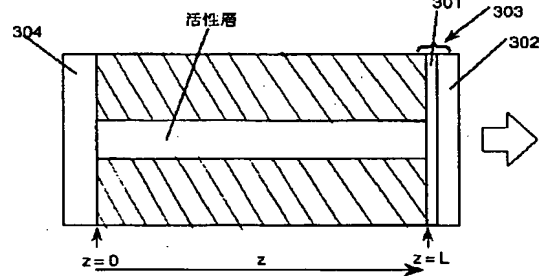
【図1】

図1



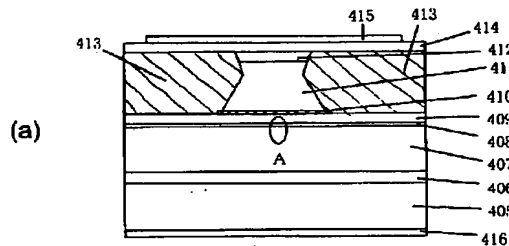
【図2】

図2



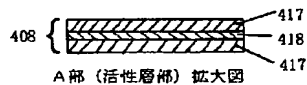
【図3】

図3



(a)

(b)



A部(活性層)拡大図

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4K029 AA04 BA46 BA58 BB02 BD01  
CA04 DB20 DD02  
5F045 AA12 AA16 AB10 AB32 AB40  
AC11 AC15 AD05 AE13 AF04  
AF09 BB13 CA12 DC64 DP05  
EH16 GB12 HA22  
5F058 BA04 BB02 BC02 BC09 BF07  
BF09 BJ03